

SÉRIE A, N° 62.

N° D'ORDRE :

74.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ,

PAR

M. HAURAT CAZENAVE,

Ingénieur chimiste.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DE L'AMIDURE DE
SODIUM SUR QUELQUES ALDÉHYDES ET A LA PRÉPARA-
TION D'AMINES ET D'IMIDES AROMATIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *4 Mars* 1912, devant la Commission d'Examen.

MM. A. HALLER, *Président.*

J. PERRIN,

BLAISE,

Examineurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1912

Amos

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ,

PAR

M. HAURAT CAZENAVE,
Ingénieur chimiste.

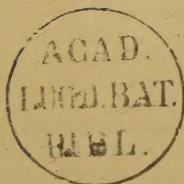
1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DE L'AMIDURE DE
SODIUM SUR QUELQUES ALDÉHYDES ET A LA PRÉPARA-
TION D'AMINES ET D'IMIDES AROMATIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *24 avril* 1912, devant la Commission d'Examen.

MM. A. HALLER, *Président.*

J. PERRIN, } *Examineurs.*
BLAISE, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1912

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÉNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOUSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
Professeurs.....	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	EMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
Professeurs adjoints...	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
	REMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A

MES PARENTS.

Témoignage d'affection.

A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR HALLER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

L'ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM

SUR QUELQUES ALDÉHYDES

ET A

LA PRÉPARATION D'AMINES ET D'IMIDES AROMATIQUES.

INTRODUCTION.

En faisant réagir l'amidure de sodium sur les aldéhydes benzoïque et anisique, MM. A. Haller et Ed. Bauer ⁽¹⁾ ont obtenu les acides et les alcools correspondants; l'amidure de sodium agissant dans ces cas à la fois comme agent oxydant et comme réducteur. On sait depuis longtemps que, lorsqu'on traite les aldéhydes benzoïques par la baryte ou la potasse alcoolique, il se forme un mélange d'acide et d'alcool correspondants.

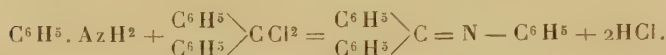
Il était intéressant de continuer cette étude, et les recherches que nous fîmes dans cette voie constitueront la première Partie de notre Thèse.

La deuxième Partie comprendra la préparation d'imides dérivées de la benzophénone. A cet effet, nous ferons réagir une amine sodée sur une cétone. Ce dérivé sodé est obtenu en faisant réagir de l'amidure de sodium sur une amine dissoute dans un dissolvant anhydre et en présence d'un gaz inerte, tel que l'hydrogène; ces

(1) *Ann. de Phys. et de Chim.*, t. XVI, 1909, p. 151.

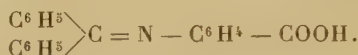
amines sodées se décomposent rapidement au contact de l'air. Heintz (1) a le premier préparé ces imides en faisant réagir à molécule égale de l'aniline sur du chlorure de benzophénone $C^6H^5.CCl^2.C^6H^5$. Il obtint ainsi un corps jaune bien cristallisé fondant à 109° et qu'il reconnut être la diphénylméthylneaniline.

Il expliqua la réaction de la manière suivante :



Pauly (2) fit la même réaction avec la paratoluidine et le dichlorure de benzophénone, et il obtint ainsi la diphénylméthylène paratoluidine. Il prépara ensuite la diméthylméthylèneaniline avec l'aniline et le dichlorure d'acétone, puis il fit encore la même réaction avec l' α -naphtylamine et la benzophénone dichlorée.

Hautysch prépara par le même procédé le composé



Graete (3) fit réagir l'aniline sur la benzophénone en se servant comme déshydratant d'un excès d'aniline et il opérait à haute température. Il obtint ainsi l'imide fondant à 112° .

Naegeli (4) se servit comme déshydratant de sulfate soude fondu ; l'imide obtenu fondait à 98° - 100° . Enfin la *Badische Anilin und Soda Fabrick* (5) prit le brevet n° 29060 (D. R. P.) pour la préparation de tous les dérivés obtenus en faisant réagir la tétraméthyl et éthyldiamidobenzophénone sur l'ammoniac, l'aniline, les para et orthotoluidines, la métaxyldine, la cumidine, l' α et la β -naphtylamine.

D'après ce brevet, la réaction s'effectue en faisant réagir les cétones sur les chlorhydrates des amines.

L' AzH^3 seul ne réagit qu'en présence de $ZnCl^2$. On peut aussi faire réagir l'amine seule sur la cétone dichlorée, ce qui revient à l'un des procédés déjà décrits plus haut.

(1) *Annalen*, t. CLXXXVII, p. 214.

(2) *Annalen*, t. CLXXXVII, p. 187.

(3) *B. d. Chim. gén.*, t. XXXII, p. 1678.

(4) *Bulletin Société chimique*, 3^e série, t. XXI, p. 785.

(5) FRIEDLANDER, (77-87), p. 89.

Reddelin ⁽¹⁾ a repris le procédé de la Fabrique Badoise et a effectué ces réactions avec la benzophénone sur plusieurs amines ; il a ainsi obtenu les produits suivants :

La diphénylméthylenaniline : P. F. 117°.

La diphénylméthylenparatoluidine : P. F., ne cristallise pas d'après lui.

La diphénylméthylenmétatoluidine : P. F. 82°,5.

La diphénylméthylen-3 et 4-xyloidine : P. F. 122°.

La diphénylméthylenméta-nitraniline : P. F. 123°.

La diphénylméthylenparamidophénol : P. F. 172°.

La diphénylméthylendiméthylphénylendiamine : P. F. 85°-92°.

La troisième Partie de notre Thèse aura pour but la préparation d'amines par la réduction des imides précédentes au moyen de l'amalgame de sodium.

Avant d'entrer dans le détail de nos expériences, qu'il nous soit permis de remercier vivement notre cher et vénéré maître, M. Haller, pour tous les conseils qu'il nous a prodigués pendant que nous travaillions sous sa haute direction. C'est grâce à lui que nous sommes arrivés à terminer ce modeste travail.

PREMIÈRE THÈSE.

1. Étude de l'action de l'amidure de sodium sur quelques aldéhydes.

2. Condensation de certaines amines aromatiques avec des cétones aromatiques par l'intermédiaire de l'amidure de sodium.

3. Préparation d'amines aromatiques par réduction par l'amalgame de sodium des imides précédemment obtenues.

⁽¹⁾ *B. B.*, t. XLII, p. 759.



PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR QUELQUES ALDÉHYDES.

MM. Haller et Bauer ⁽¹⁾ en faisant réagir l'amidure de sodium sur une solution étherée d'aldéhyde benzoïque, remarquèrent, au bout de quelque temps, un dégagement tumultueux d'ammoniac correspondant à une demi-molécule d'amidure; en même temps, ils constatèrent la formation d'un précipité cristallin qu'ils reconnurent être l'amide de l'acide benzoïque, P. F. 128°. La liqueur étherée leur fournit ensuite de l'alcool benzylique qu'ils caractérisèrent par sa phényluréthane, P. F. 78°.

La réaction s'explique de la manière suivante :



Nous avons répété cette réaction sur diverses aldéhydes.

1° ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR L'ALDÉHYDE ORTHONITROBENZOÏQUE.

Dans un ballon contenant 300^{cm} de benzène anhydre et 6^s d'amidure de sodium bien pulvérisé, nous avons introduit en quatre fois 20^s d'aldéhyde dissoute dans du benzène anhydre. La réaction s'annonce d'elle-même à froid et est excessivement énergique. La masse se colore fortement en brun; cette coloration est due à la formation de quelques résines; nous avons chauffé ensuite pendant 1 heure au bain-marie pour achever la réaction.

Après refroidissement, nous avons traité par l'eau, puis nous avons décanté la solution aqueuse contenant l'acide, et lavé plusieurs fois la liqueur benzénique.

L'acide est précipité de sa solution par addition d'acide chlorhydrique; après purification nous l'obtenons fondant à 143°, comme il le doit.

L'alcool contenu dans la solution benzénique cristallise par éva-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, 1909, p. 151.

poration ; après recristallisation dans l'alcool nous l'avons obtenu fondant à 73°, nous avons ainsi obtenu 35,5 d'acide et 45 d'alcool, ce qui correspond à un rendement de 22 pour 100 d'acide et 28 pour 100 d'alcool.

Analyses de l'alcool benzylique orthonitré.

Poids de substance.....	0,1514
» de CO ²	0,2996
» de H ² O.....	0,0632

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ⁷ O ³ N.
Carbone pour 100.....	54,81	54,90
Hydrogène pour 100.....	4,68	4,57

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,3018
Volume d'azote lu à 16° sur l'eau.....	24 ^{cm³} ,8
Hauteur barométrique à 17°.....	764 ^{mm}

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	8,98	9,14

Analyses de l'acide.

Poids de substance.....	0,1485
» de CO ²	0,2730
» de H ² O.....	0,0451

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ⁵ O ⁴ N.
Carbone pour 100.....	50,14	50,29
Hydrogène pour 100.....	2,75	2,63

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,2415
Volume d'azote lu à 17° sur l'eau.....	17 ^{cm³} ,8
Hauteur barométrique à 17°.....	766 ^{mm}

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	8,12	8,23

2° SUR L'ALDÉHYDE MÉTANITROBENZOÏQUE.

Nous avons opéré, comme dans le cas précédent, au sein du benzène anhydre, en faisant réagir 6^g d'amidure de sodium sur 20^g d'aldéhyde. La réaction s'amorce d'elle-même à froid, mais est bien moins énergique que dans le cas de l'aldéhyde ortho. Le contenu du ballon se colore assez fortement. On a chauffé 2 heures pour compléter la réaction, puis on a laissé reposer.

Après avoir décanté, on acidule la solution aqueuse par de l'acide chlorhydrique, puis on recueille le précipité obtenu. Celui-ci est de l'acide métanitrobenzoïque qui, après recristallisation, fond à 134°. Quant à la solution benzénique, on la distille au bain-marie et l'on obtient l'alcool qu'il contient par sublimation entre deux verres de montre. Il fond à 57°.

Nous avons ainsi obtenu 8^g d'alcool et 6^g d'acide, ce qui nous donne les rendements suivants :

	Pour 100.
Rendement d'alcool.....	80
» d'acide.....	50

Analyses de l'alcool métanitré.

Poids de substance.....	0,1182
» de CO ²	0,2374
» de H ² O.....	0,0496

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ³ O ³ N.
Carbone pour 100.....	54,78	54,90
Hydrogène pour 100.....	4,67	4,57

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,2641
Volume d'azote lu à 17° sur l'eau.....	21 ^{cm³} ,9
Hauteur barométrique à 17°.....	766 ^{mm}

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	8,94	9,14

Analyses de l'acide métanitré.

Poids de substance.....	0,1300
» de CO ²	0,2392
» de H ² O	0,0394

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ⁵ O ⁴ N
Carbone pour 100.....	50,16	50,29
Hydrogène pour 100.....	2,81	2,63

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,2113
Volume d'azote lu à 17° sur l'eau.....	15 ^{cm} , 7
Hauteur barométrique à 18°.....	766 ^{mm} , 5

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	8,06	8,23

3° SUR L'ALDÉHYDE PARANITROBENZOIQUE.

Pour cette aldéhyde nous avons opéré dans les mêmes conditions qu'avec ses isomères, seulement la réaction ne s'amorce pas d'elle-même à froid ; il nous a fallu donc chauffer immédiatement.

Nous avons mis en réaction au sein du benzène anhydre 8^g d'amidure de sodium et 25^g d'aldéhyde.

La réaction marche tout doucement avec coloration progressive en brun et dure 2 heures 30 minutes ; nous laissons refroidir et nous traitons par l'eau. Nous précipitons l'acide comme précédemment ; nous en obtenons ainsi 9^g qui, après recristallisation, fond régulièrement à 238°.

Pour l'alcool, après avoir chassé le benzène, nous dissolvons la masse brune qui reste dans l'eau bouillante par refroidissement, l'alcool cristallise en belles aiguilles ; après recristallisation, nous les obtenons facilement très blanches fondant à 93°. Nous avons ainsi 10^g d'alcool, ce qui nous donne les rendements

Acide.....	0,65
Alcool.....	0,80

Analyses de l'alcool paranitrobenzylique.

Poids de substance.....	0,1245
» de CO ²	0,2497
» de H ² O	0,0527

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ⁵ O ³ N.
Carbone pour 100.....	54,67	54,90
Hydrogène pour 100	4,71	4,57

Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,2972
Volume d'azote lu sur l'eau à 17°	24 ^{cm³} ,7
Hauteur barométrique à 18°	765 ^{mm}

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100	8,92	9,14

Analyses de l'acide.

Poids de substance.....	0,1540
» de CO ²	0,2833
» de H ² O	0,0376

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ⁵ O ⁴ N.
Carbone pour 100.....	50,17	50,29
Hydrogène pour 100.	2,77	2,63

Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,2204
Volume d'azote lu à 18° sur l'eau	16 ^{cm³} ,5
Hauteur barométrique à 18°	765 ^{mm}

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	8,12	8,23

ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM
SUR L'ALDÉHYDE ISOVALÉRIQUE (CH³)² = CH — CH² — CHO.

Nous avons opéré au sein du benzène.

Nous fîmes réagir 8^g d'amidure pulvérisé, dans 250^{cm³} de ben-

zène, sur 21^e d'aldéhyde. La réaction ne s'amorce pas d'elle-même à froid, il faut chauffer.

La liqueur se colore rapidement en brun. L'opération dure en tout 3 heures. Nous laissons refroidir et nous traitons par l'eau. La solution benzénique est fractionnée. Nous recueillons la portion qui passe de 130° à 138° et que nous refractionnons à 132°-134°, c'est l'alcool isoamylique. Nous en obtenons 3^e.

La solution aqueuse d'isovalérate de soude, traitée par HCl, précipite l'acide isovalérique. Nous le dissolvons dans l'éther, nous séchons et nous fractionnons. On recueille ainsi 4^e d'acide à 175°-177°. Nous le caractérisons par la formation d'hydrate d'isovalérate de cuivre bleu.

Nous obtenons des rendements de

	Pour 100.
Acide	23
Alcool	22

Analyse de l'alcool isoamylique.

Poids de substance	0,3241
» de CO ²	0,8133
» de H ² O	0,3999

ce qui nous donne

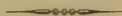
	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ¹² O.
Carbone pour 100	67,86	68,18
Hydrogène pour 100	13,41	13,63

Analyse de l'acide isovalériannique.

Poids de substance	0,2150
» de CO ²	0,4576
» de H ² O	0,2113

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ¹⁰ O ² .
Carbone pour 100	58,05	58,25
Hydrogène pour 100	10,92	10,67



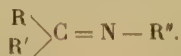
DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DE LA CONDENSATION D'AMINES SODÉES AVEC DES CÉTONES AROMATIQUES.

Pour obtenir une amine aromatique sodée, nous faisons réagir 1^{mol} de l'amine dissoute dans un solvant anhydre (éther, benzène, toluène), suivant le cas, sur une molécule d'amidure de sodium finement pulvérisé et placé dans un ballon bien sec.

MM. Haller et Bauer préparèrent pour la première fois l'aniline sodée en faisant tomber de l'aniline sèche sur de l'amidure de sodium dans un ballon en présence d'éther anhydre. Il se dégage de l'ammoniac et l'on doit opérer dans un courant de gaz inerte tel que l'hydrogène, car le dérivé sodé se décompose au contact de l'air.

Une fois cette réaction terminée, on verse peu à peu une solution anhydre de la cétone. La combinaison est en général assez énergique. La condensation se fait sur la fonction cétonique et l'on obtient les dérivés de formule générale



Les composés que nous avons ainsi obtenus sont presque tous bien cristallisés; ils sont d'un jaune plus ou moins foncé; ce sont des auramines, dont un certain nombre ont déjà été préparées, ainsi que nous l'avons dit dans notre introduction. La réaction, surtout quand on se sert de termes élevés, marche très bien et avec de bons rendements.

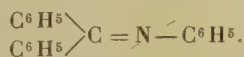
Ces imides se dissolvent facilement dans l'éther, le benzène, l'alcool et les solvants organiques. Elles se dissolvent aussi facilement dans l'eau bouillante, alors qu'elles sont complètement insolubles à froid.

L'acide chlorhydrique étendu de moitié les dissout aussi à chaud, mais il se produit immédiatement une hydrolyse complète de l'imide avec régénération de l'amine et de la cétone initiales. Les premières imides sont stables et distillent facilement dans le vide sans se décomposer.

CONDENSATION DE L'ANILINE SODÉE AVEC LA BENZOPHÉNONE.

Dans un ballon de 2^l dans lequel nous faisons passer un courant d'hydrogène sec, nous avons mis 300^{cm³} d'éther anhydre et 10^g d'amidure de sodium finement pulvérisé; nous chauffons doucement au bain-marie, puis nous faisons tomber 25^g d'aniline sèche par un tube à brome. La liqueur se colore d'abord en rose pâle, puis en brun et nous notons un abondant dégagement d' AzH^3 que nous dosons au moyen de l'acide sulfurique à 50 pour 100. Au bout d'une heure, la réaction est terminée. Nous versons alors une solution étherée et sèche de 50^g de benzophénone. La condensation est énergique. La masse prend une teinte vert foncé; nous continuons à chauffer pendant 2 heures. Après refroidissement, nous constatons la présence d'une cristallisation au fond du ballon. Nous lavons plusieurs fois à l'eau pour enlever la soude. Nous séchons la solution et nous chassons l'éther. Il reste alors une masse brune qui, reprise par l'alcool, laisse déposer des cristaux jaunes. Nous les purifions par cristallisation dans l'alcool à chaud.

Nous obtenons ainsi un rendement de 25 pour 100 pour 16^g d'imide fondant à 109° et répondant à la formule



C'est le diphenylméthylenaniline déjà préparé par Heintz (¹), Grabe (²) et Naegeli (³), puis par Reddelin (⁴).

Ces cristaux sont jaunes, solubles dans l'éther, le benzène et le toluène; peu solubles dans l'alcool froid; très solubles à chaud, ainsi que dans l'eau.

Analyses.

Poids de substance.....	0,2006
» de CO^2	0,6540
» de H^2O	0,1003

(¹) *Annalen*, t. CLXXXVII, p. 214.

(²) *B. d. Ch. gén.*, t. XXXII, p. 1678.

(³) *Bulletin Société chimique*, 3^e série, t. XXI, p. 785.

(⁴) *B. B.*, t. XLII, p. 4759.

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour $C^{19}H^{15}N$.
Carbone pour 100.....	88,94	88,75
Hydrogène »	5,95	5,83

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,3808
Volume d'azote lu à 19° sur l'eau.....	17 ^{cm³} , 6
Hauteur barométrique à 20°.....	769 ^{mm} , 5

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	5,26	5,43

CONDENSATION DE L'ANILINE SODÉE AVEC LE PARATOLYLPHÉNYLCÉTONE.

Nous préparons l'aniline sodée comme dans le cas précédent, en faisant réagir 3^g d'amidure de sodium pulvérisé dans 300^{cm³} d'éther anhydre, sur 8^g d'aniline sèche, en présence d'un courant d'hydrogène sec, puis nous faisons tomber goutte à goutte une solution éthérée et sèche de 13^g de paratolylphénylcétone.

La cétone réagit très énergiquement sur l'aniline sodée et la liqueur se colore fortement en brun, la réaction dure 3 heures.

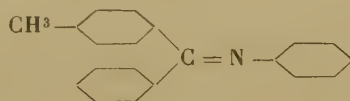
Après un traitement par l'eau pour enlever la soude, nous séchons, puis nous chassons l'éther; il reste une masse visqueuse qui, fractionnée dans le vide, laisse passer d'abord un peu d'aniline et de cétone n'ayant pas réagi, puis à 227° sous 11^{mm}, passe un liquide épais, rouge groseille, que nous recueillons.

Nous n'avons pu le faire cristalliser, ni en nous servant des différents solvants, ni en l'abandonnant longtemps dans la glacière à 0°.

Il est soluble dans l'éther, l'alcool chaud et le benzène froid, ainsi que dans le toluène et l'eau chaude.

Nous avons obtenu 8^g de cette imide, qui n'avait pas encore été préparée, ce qui correspond à un rendement de 40 pour 100.

L'analyse correspond à la formule



Analyses.

Poids de substance.....	0,2475
» de CO ²	0,8121
» de H ² O.....	0,1179

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ¹¹ N.
Carbone pour 100.....	89,49	89,56
Hydrogène » 	5,35	5,22

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,336
Volume d'azote lu à 17° sur l'eau.....	15 ^{cm} ³ ,4
Hauteur barométrique à 19 ⁿ	763 ^{mm}

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	5,16	5,22

CONDENSATION DE L'ANILINE SODÉE AVEC L'ANISYLPHÉNYLCÉTONE.

Nous avons préparé de l'aniline sodée comme précédemment, avec 8^g,7 d'amidure et sodium et 1^g,5 d'aniline sèche dans le sein de l'éther anhydre; puis nous y introduisons une solution étherée anhydre de 25^g d'anisylphénylcétone qui réagit immédiatement sur l'aniline sodée; nous chauffons seulement à la fin 2 heures pour terminer. Après refroidissement, nous remarquons au fond du ballon la formation d'un dépôt important bleu.

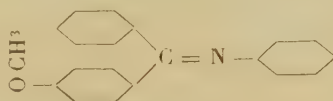
Nous lavons alors l'eau, puis nous décantons. Après l'avoir séché, nous chassons l'éther; il reste une masse brune qui, fractionnée dans le vide, laisse passer d'abord un peu d'aniline, puis de la cétone; enfin, à 242° sous 13^{mm}, nous recueillons un liquide visqueux, rouge groseille, qui passe à point fixe et cristallise par refroidissement.

Nous reprenons la masse par l'alcool bouillant et nous obtenons ainsi, après plusieurs fois, des beaux cristaux jaune d'or fondant à 78°.

Nous en avons obtenu ainsi 8^g, ce qui correspond à un rendement de 20 pour 100.

Ce corps est soluble dans l'eau et l'alcool chauds, le benzène, l'éther et le toluène froids.

Il n'avait point été préparé ; il a pour formule



C'est l'anisylphénylméthylaniline.

Analyses.

Poids de substance.....	0,2105
» de CO ²	0,6452
» de H ² O.....	0,1114

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ¹⁷ ON.
Carbone pour 100.....	83,41	82,63
Hydrogène ».....	5,99	5,88

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,303
Volume d'azote lu à 17° sur l'eau.....	10 ^{cm} ³ ,8
Hauteur barométrique à 20°.....	762 ^{mm}

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	4,93	4,87

CONDENSATION DE LA PARATOLUIDINE SODÉE AVEC LA BENZOPHÉNONE.

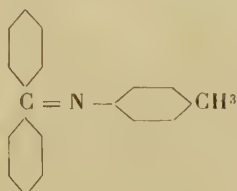
Nous avons opéré, cette fois, au sein du benzène. Dans un ballon de 2^l nous avons introduit 300^{cm}³ de benzène anhydre, puis 4^g d'amidure de sodium finement pulvérisé ; nous avons chauffé au bain-marie et nous avons ensuite fait tomber une solution benzénique de 12^g de paratoluidine. La réaction n'est pas très vive, la liqueur se colore en rose pâle, puis en brun.

Au bout de 1 heure de chauffe, nous y mettons peu à peu une solution benzénique de 10^g de benzophénone ; elle réagit énergiquement et la masse prend une teinte brune à reflets verts. Nous

continuons ensuite à chauffer 2 heures. Nous lavons à l'eau et après avoir séché nous chassons le benzène.

La masse qui reste ne cristallise pas ; nous la fractionnons dans le vide et nous recueillons la portion qui passe à 245° sous 13^{mm} ; c'est un sirop rouge qui cristallise facilement en se refroidissant.

Nous reprenons par l'alcool bouillant et nous obtenons ainsi des beaux cristaux jaunes, fondant à 47°, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'éther, le benzène et l'eau chaude. Nous avons ainsi obtenu 11^g de ces cristaux que l'analyse nous montre être du diphenylméthyléneparatoluidine de formule



Reddelin (1) prétend avoir obtenu le même composé, mais il n'a pu l'avoir cristallisé.

Analyses.

Poids de substance.....	0,6493
» de CO ²	2,1080
» de H ² O.....	0,3724

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ¹⁷ N.
Carbone pour 100.....	88,45	88,56
Hydrogène »	6,42	6,27

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,4192
Volume d'azote lu à 19° sur l'eau.....	18 ^{cm} ³ ,5
Hauteur barométrique à 20°.....	754 ^{mm}

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	4,98	5,16

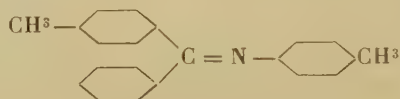
(1) B. B., t. XLII, p. 4759.

CONDENSATION DE LA PARATOLUIDINE SODÉE AVEC LE TOLYLPHÉNYLCÉTONE.

Nous avons préparé en solution benzénique anhydre l'amine sodée en faisant réagir 4^g,5 d'amidine de sodium sur 13^g de paratoluidine. Nous avons versé ensuite 10^g de tolylphénylcétone. Il faut chauffer pour amorcer la réaction ; elle dure environ 3 heures. Après avoir traité par l'eau, nous avons chassé le benzène. La masse brune visqueuse qui reste est fractionnée dans le vide.

Nous recueillons un liquide groseille qui passe à 257° sous 18^{mm}. Il cristallise immédiatement dans le ballon. Après traitement par l'alcool bouillant, nous obtenons des cristaux jaunes, fondant à 72°, solubles dans l'éther, le benzène et le toluène, l'eau et l'alcool chauds.

Nous obtenons 12^g de cristaux, soit un rendement de 50 pour 100 ; c'est la tolylphénylméthylénparatoluidine de formule



Il n'a point été préparé.

Analyses.

Poids de substance.....	0,1524
» de CO ₂	0,4895
» de H ₂ O.....	0,0973

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²¹ H ¹⁹ N.
Carbone pour 100.....	87,66	87,89
Hydrogène »	7,13	6,95

Dosage de l'azote.

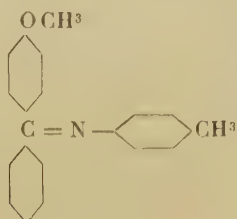
Poids de substance.....	0,1883
Volume d'azote lu à 20° sur l'eau.....	8cm ³ ,3
Hauteur barométrique à 22°.....	757 ^{mm}

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	4,97	5,16

CONDENSATION DE LA PARATOLUIDINE SODÉE AVEC L'ANISYLPHÉNYLCÉTONE.

Cette condensation se fait exactement comme pour la tolylphénylcétone. Nous avons mis en présence 6^g d'amidure, 15^g de paratoluidine et 30^g de cétone. Après avoir lavé à l'eau, séché et chassé le benzène, nous avons fractionné la masse visqueuse qui reste. Nous obtenons ainsi un liquide visqueux rouge orangé, qui passe à 238° sous 11^{mm} et cristallise. Après traitement par l'alcool bouillant, on obtient ainsi 13^g de cristaux jaunes, fondant à 98° et se dissolvant comme les précédents. Le rendement est de 25 pour 100. C'est l'anisylphénylméthyléneparatoluidine ; sa formule est



Il n'avait pas été préparé.

Analyses.

Poids de substance.....	0,2130
» de CO ²	0,6532
» de H ² O.....	0,1045

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²¹ H ¹⁹ ON.
Carbone pour 100	83,58	83,72
Hydrogène »	6,49	6,31

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,3140
Volume d'azote lu à 20° sur l'eau	10 ^{cm} ³ ,9
Hauteur barométrique à 21".....	760 ^{mm}

ce qui nous donne

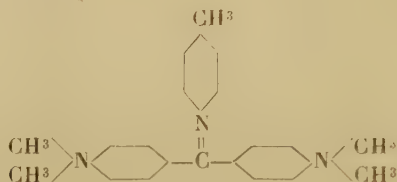
	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	4,97	4,65
H.		2

CONDENSATION DE LA PARATOLUIDINE SODÉE
AVEC LA TÉTRAMÉTHYLDIAMINODIPHÉNYLCÉTONE.

Cette cétone étant peu soluble dans le benzène, nous avons opéré au sein du toluène anhydre. Nous avons mis en présence 5^g de paratoluidine, 2^g d'amidure de sodium et 17^g de cétone. La réaction s'effectue doucement, et la masse se colore en jaune foncé.

Après 4 heures de chauffe, nous traitons par l'eau, séchons et chassons le toluène. Nous reprenons par le benzène et, après plusieurs cristallisations, nous obtenons 7^g de cristaux jaunes fondant à 159° solubles dans le benzène et le toluène, peu solubles dans l'éther et l'alcool froids. Cette imide est connue (1), c'est la tétraméthyldiamidodiphénylméthylénparatoluidine. Nous eûmes un rendement de 30 pour 100.

Elle a pour formule,



Analyses.

Poids de substance.....	0,2462
» de CO ²	0,7286
» de H ² O.....	0,1661

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁴ H ²⁷ N ³ .
Carbone pour 100.....	80,72	80,67
Hydrogène pour 100.....	7,50	7,56

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,1048
Volume d'azote lu à 18° sur l'eau.....	9 ^{cm} ³ ,4
Hauteur barométrique à 20°.....	755 ^{mm}

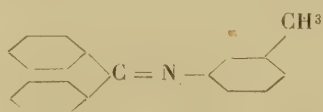
(1) FRIEDLANDER (77-87), p. 89.

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	11,68	11,76

CONDENSATION DE LA MÉTATOLUIDINE SODÉE AVEC LA BENZOPHÉNONE.

Nous avons opéré au sein du benzène anhydre sur 4^g d'amidure de sodium 22^g, 5 de mitatoluidine et 1^g de benzophénone. L'opération s'effectue comme avec la para. Après les divers traitements, nous obtenons une masse visqueuse qui, fractionnée dans le vide, laisse passer à 221° sous 11^{mm} un liquide rouge visqueux qui cristallise facilement. Repris par l'alcool bouillant, on obtient des cristaux jaunes fondant à 68°. C'est la diphénylméthylénmétatoluidine déjà préparée par Reddelien (1). Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool chauds, l'éther, le benzène et le toluène froids. Nous avons 15^g de cristaux, soit un rendement de 45 pour 100. Sa formule est



Analyses.

Poids de substance.....	0,432
» de CO ²	1,401
» de H ² O.....	0,2455

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ¹⁷ N.
Carbone pour 100.....	88,49	88,56
Hydrogène pour 100.....	6,32	6,27

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,3465
Volume d'azote lu sur l'eau à 18°.....	15 ^{cm} , 4
Hauteur barométrique à 20°.....	755 ^{mm}

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	50,8	5,16

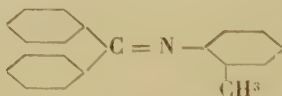
(1) *B. B.*, t. XLII, p. 759.

CONDENSATION DE L'ORTHOTOLUIDINE SODÉE AVEC LA BENZOPHÉNONE.

Dans cette opération, l'orthotoluidine sodée se fait mal, il se forme des résines. Nous avons opéré dans le benzène. Nous avons pris 2^s d'amidure, 11^s d'orthotoluidine et 8^s de benzophénone ; l'opération dure 3 heures. La masse prend une teinte noirâtre.

Après le traitement par l'eau, nous fractionnons.

Nous recueillons la portion qui passe à 224° sous 13^{mm}, elle est rouge foncé. Nous n'avons pu la faire cristalliser. Nous en avons obtenu 3^s, soit un rendement de 15 pour 100. Elle n'avait pas été préparée, c'est la diphenylméthylenorthosoluidine. Elle a pour formule



Analyses

Poids de substance.....	0,265
» de CO ²	0,8821
» de H ² O.....	0,1501

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ¹⁷ N.
Carbone pour 100.....	88,26	88,56
Hydrogène pour 100.....	6,02	6,27

Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,9331
Volume d'azote lu sur l'eau à 18°.....	10 ^{cm} ³ , 2
Hauteur barométrique à 20°.....	756 ^{mm}

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	5,26	5,16

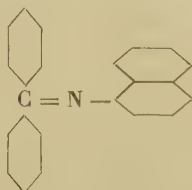
CONDENSATION DE L'α-NAPHTYLAMINE SODÉE AVEC LA BENZOPHÉNONE.

Dans 300^{cm}³ de benzène nous mettons 4^s d'amidure de sodium pulvérisé, puis nous faisons tomber une solution benzénique anhydre de 15^s de naphtylamine. La réaction est énergique avec

coloration en rose puis en brun. Au bout de 45 minutes nous versons la solution de benzophénone. Elle réagit énergiquement; nous chauffons ensuite 2 heures au bain-marie.

Après avoir traité par l'eau et chassé le benzène, il reste une masse brune qui, par épuisement par l'alcool bouillant, laisse déposer des cristaux jaune d'or fusibles à 138°, solubles dans l'alcool chaud, l'éther et le benzène.

Elle avait été préparée par Pauly (1) C'est la diphenylméthylén- α -naphthylamine de formule



Analyses.

Poids de substance.....	0,1342
» de CO ²	0,4418
» de H ² O.....	0,0686

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²³ H ¹⁷ N.
Carbone pour 100.....	89,81	89,91
Hydrogène pour 100.....	5,68	5,53

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,2680
Volume d'azote lu à 17° sur l'eau.....	10 ^{cm} ³ ,3
Hauteur barométrique à 18°.....	767 ^{mm}

ce qui nous donne

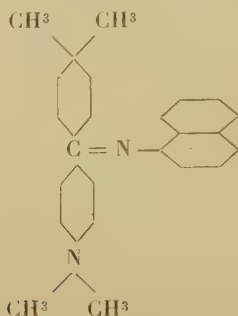
	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	4,66	4,56

CONDENSATION DE L' α -NAPHTYLAMINE SODÉE AVEC LA CÉTONE DE MÜHLER.

Nous avons employé le toluène anhydre comme dissolvant. Nous avons fait réagir 4^g d'amidure sur 15^g de naphthylamine, puis nous avons versé une solution toluénique anhydre de 26^g de cétone.

(1) *Annalen*, t. CLXXXVII, p. 214.

La réaction se fait tout doucement en chauffant au bain-marie avec coloration en brun clair. Après avoir traité par l'eau, puis chassé le toluène, nous avons obtenu une masse brune qui traitée par l'alcool bouillant nous a donné par refroidissement de belles aiguilles jaunes fondant à 233°. Elle avait déjà été préparée ⁽¹⁾. C'est la tétraméthyldiaminodiphénylméthylène- α -naphtylamine. Elle est peu soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, plus dans le toluène. Nous en avons obtenu 5%, soit un rendement de 25 pour 100. Elle a pour formule



Analyses.

Poids de substance.....	0,2426
» de CO ²	0,8072
» de H ² O.....	0,1489

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁷ H ²⁷ N ³ .
Carbone pour 100.....	82,50	82,44
Hydrogène »	6,62	6,87

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,1625
Volume d'azote lu à 22° sur l'eau.....	13 ^{mm} ,8
Hauteur barométrique à 21°.....	763 ^{mm}

ce qui nous donne

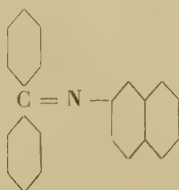
	Trouvé.	Calculé
Azote pour 100.....	10,76	10,68

(¹) FRIEDLANDER (77-87), p. 89.

CONDENSATION DE LA β -NAPHTYLAMINE SODÉE AVEC LA BENZOPHÉNONE.

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour l' α et l'opération marche exactement de la même manière. Nous avons obtenu, après le traitement par l'eau, par cristallisation dans le benzène, 26^g de cristaux jaunes fondant à 99°, solubles dans l'alcool, l'éther et se dissolvant à froid dans le benzène et le toluène.

Elle n'avait pas été préparée. C'est la diphenylméthylen- β -naphtylamine correspondant à la formule



Le rendement est de 75 pour 100.

Analyses.

Poids de substance.....	0,1751
» de CO ²	0,5765
» de H ² O.....	0,0888

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé. pour C ²³ H ¹⁷ N.
Carbone pour 100.....	89,78	89,91
Hydrogène »	5,64	5,53

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,3015
Volume d'azote lu à 17° sur l'eau	11 ^{cm} 3,5
Hauteur barométrique à 18°	763 ^{mm}

ce qui nous donne

Azote pour 100.....	4,43	4,56
---------------------	------	------

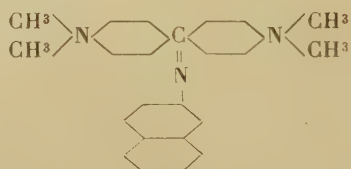
CONDENSATION DE LA β -NAPHTYLAMINE SODÉE AVEC LA CÉTONE DE MÜHLER.

Comme pour la condensation de l' α -naphtylamine, on opère au sein du toluène anhydre avec les mêmes proportions de réactifs et le même mode opératoire.

La réaction se fait aussi très bien et la masse se colore fortement en brun tirant sur le vert. Par cristallisation dans l'alcool bouillant, nous avons obtenu 12^g de tétraméthyldiaminodiphénylméthylène- β -naphtylamine fondant à 187°, soluble à chaud dans l'éther et l'alcool, plus soluble dans le benzène et le toluène.

Elle a déjà été préparée.

Sa formule est



Le rendement fut de 35 pour 100.

Analyses.

Poids de substance.....	0,3205
» de CO ²	0,9151
» de H ² O.....	0,1978

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²¹ H ²¹ N ³ .
Carbone pour 100.....	82,52	82,44
Hydrogène pour 100.....	6,90	6,87

Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,2167
Volume d'azote lu à 23° sur l'eau.....	18 ^{cm} ³ , 1
Hauteur barométrique à 21°	763 ^{mm}

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	10,75	10,68

Il était intéressant d'essayer de scinder les imides que nous

venons d'obtenir pour régénérer les produits initiaux ; cette opération sert de confirmation à la formule de l'imide. Pour cela nous nous sommes adressés à l'hydrolyse qui nous a donné le résultat désiré.

Voici comment nous avons opéré :

Dans un ballon de 125^{cm}³, on a mis 100^{cm}³ d'acide chlorhydrique à 50 pour 100 et quelques grammes (4^g) de diphénylméthylénaniline ; puis nous avons porté le tout à l'ébullition. Les cristaux se sont d'abord dissous, puis la liqueur de jaune est devenue incolore pendant que tombaient au fond du ballon des gouttelettes huileuses blanches qui se sont solidifiées par refroidissement.

Nous avons isolé ces corps blancs et nous avons reconnu que c'était de la benzophénone fondant à 49°. Dans la liqueur, nous avons identifié facilement l'aniline qu'elle contenait sous forme de chlorhydrate. Nous avons recommencé la même opération sur chaque groupement aminé différent.

C'est ainsi que l'anisylphénylméthyléneparatoluidine se scinde en donnant de l'anisylphénylcétone, P. F. 63°, et de la paratoluidine dont le chlorhydrate donne une coloration verte caractéristique avec un sel de cuivre.

La diphénylméthylénmétatoluidine donne de la benzophénone et de la métatoluidine dont le sulfate prend une coloration jaune nette avec l'acide azotique.

La diphénylméthylén- α -naphtylamine s'hydrolyse aussi en régénérant de la benzophénone et de l' α -naphtylamine donnant un précipité bleu avec le chlorure ferrique.



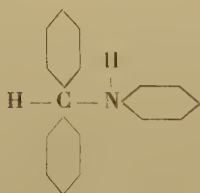
TROISIÈME PARTIE.

Nous avons essayé de réduire les composés précédents; pour cela nous nous sommes adressés à l'amalgame de sodium qui nous a donné les résultats attendus. Nous avons aussi obtenu des amines nouvelles dérivées du diphénylméthane; elles sont neutres; les acides même concentrées sont sans action sur elles. Presque toutes celles que nous avons obtenues sont bien cristallisées, sauf quelques-unes qui sont restées liquides. Nous avons obtenu dans toutes ces réductions des rendements presque théoriques.

RÉDUCTION DE LA DIPHÉNYLMÉTHYLENANILINE.

Nous avons dissous 4^g d'amide dans 300^{cm³} d'alcool, la solution ainsi obtenue est colorée en jaune. On la porte à l'ébullition et l'on y ajoute par petite portion de l'amalgame de sodium à 10 pour 100 jusqu'à complète décoloration, c'est-à-dire 150^g environ pour la quantité indiquée.

Après 2 heures de chauffe, on a une solution parfaitement limpide. L'alcool est distillé; le produit qui reste est repris par l'éther et lavé jusqu'à épuisement de la soude formée. Le produit obtenu mis dans la glacière à 0° cristallise. Les cristaux lavés à l'alcool et recristallisés donnent des prismes blancs fondant à 55°; solubles dans les solvants organiques, insolubles dans les acides mêmes concentrés. La combustion nous a donné des résultats correspondant à la formule C¹⁹H¹⁷N. C'est la diphénylméthylaniline



Analyses.

Poids de substance	0,1771
» de CO ²	0,5696
» de H ² O	0,1066

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁹ H ¹⁷ N.
Carbone pour 100.....	87,72	88,05
Hydrogène pour 100	0,59	6,55

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	
Volume d'azote lu à 16° sur l'eau.....	6cm ³ , 5
Hauteur barométrique à 16°	761 ^{mm}

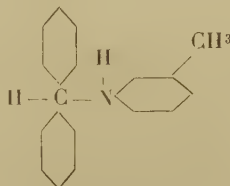
ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	5,36	5,40

RÉDUCTION DE LA DIPHÉNYLMÉTHYLENMÉTATOLUIDINE.

Cette opération est exactement la même que la précédente et se fait dans les mêmes conditions par addition d'amalgame de sodium à 10 pour 100. Nous avons opéré sur 3^g d'imide.

L'amine substituée ainsi obtenue est dissoute dans l'éther puis bien lavée. Elle cristallise facilement; après plusieurs recristallisations nous l'obtenons fondant à 48°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène et est neutre. C'est la diphenylméthylmétatoluidine correspondant à la formule



Analyses.

Poids de substance	0,1835
» de CO ²	0,5915
» de H ² O	0,1178

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé. pour C ²⁰ H ¹⁹ N.
Carbone pour 100.....	87,91	87,91
Hydrogène pour 100.....	7,15	6,95

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....		
Volume d'azote lu à 17° sur l'eau.....		4 ^{cm³} , 8
Hauteur barométrique à 16°.....		758 ^{mm}

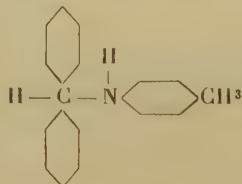
ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	5,24	5,16

RÉDUCTION DE LA DIPHÉNYLMÉTHYLENPARATOLUIDINE.

Nous avons opéré toujours dans les mêmes conditions que les précédentes. La décoloration se fait seulement plus rapidement que dans le cas de la méta.

Il suffit de chauffer 1 heure. L'amine reprise par l'éther, lavée à l'eau, puis recristallisée plusieurs fois, fournit des aiguilles blanches fusibles à 88°, très solubles dans les dissolvants organiques. C'est la diphenylméthylparatoluidine correspondant à la formule



Analyses.

Poids de substance.....	0,1830
» de CO ²	0,5895
» de H ² O.....	0,1202

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ¹⁹ N.
Carbone pour 100.....	87,81	87,89
Hydrogène pour 100.....	7,28	6,95

Dosage de l'azote.

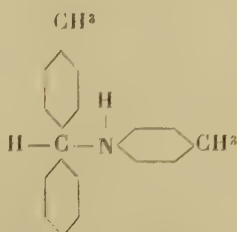
Poids de substance.....	
Volume d'azote lu à 18° sur l'eau.....	12 ^{cm} 3,5
Hauteur barométrique à 19°.....	754 ^{mm}

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	5,05	5,16

RÉDUCTION DE LA TOLYLPHÉNYLMÉTHYLENPARATOLUIDINE.

Dans ce cas, la réduction est presque instantanée par suite de l'addition d'amalgame de sodium, ce qu'on reconnaît à la décoloration immédiate de la solution. L'amine ainsi obtenue ne cristallisant pas dans les dissolvants, nous l'avons distillée dans le vide. Elle passe à 245° sous 17^{mm} sous forme d'un liquide incolore se colorant ensuite légèrement. Sa formule correspondant à l'analyse est



C'est la tolylphénylméthylparatoluidine.

Analyses.

Poids de substance.....	0,1694
» de CO ₂	0,5495
» de H ₂ O.....	0,0981

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²¹ H ²⁰ N.
Carbone pour 100.....	88,49	88,75
Hydrogène pour 100.....	6,49	6,33

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,3485
Volume d'azote lu à 19° sur l'eau.....	13 ^{cm} 3,2
Hauteur barométrique à 18°.....	754 ^{mm}

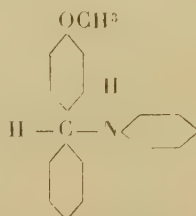
ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100	4,87	4,92

RÉDUCTION DE L'ANISYLPHÉNYLMÉTHYLENANILINE.

La réduction est aussi très rapide pour cette imide, 1 heure de chauffe suffit. L'amine dissoute dans l'éther, après avoir chassé l'alcool, puis lavée à l'eau, ne cristallise pas ; nous avons essayé le benzène, le toluène, l'alcool, la ligroïne sans résultat. Nous l'avons alors distillée dans le vide ; elle passe à 237° sous 11^{mm}, sous forme d'un liquide blanchâtre qui se colore ensuite légèrement.

L'analyse correspond à la formule



C'est l'anisylphénylméthylaniline.

Analyses.

Poids de substance	0,2108
» de CO ₂	0,6408
» de H ₂ O	0,1225

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ¹⁹ NO.
Carbone pour 100	82,90	83,04
Hydrogène pour 100	6,45	6,65

Dosage de l'azote.

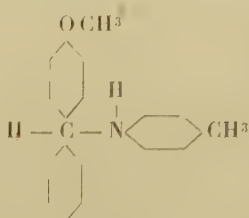
Poids de substance	0,1756
Volume d'azote lu à 18° sur l'eau	6 ^{cm} ,6
Hauteur barométrique à 20°	755 ^{mm}

ce qui nous donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100	4,88	4,84

RÉDUCTION DE L'ANISYLPHÉNYLMÉTHYLENPARATOLUIDINE.

La réduction marche dans ce cas plus lentement, il faut chauffer 3 heures. Après le traitement habituel, nous avons dissous l'amine dans les différents dissolvants sans arriver à la faire cristalliser; nous l'avons alors distillée dans le vide, elle passe à 260° sous 18^{mm}. Ce corps est peu soluble dans l'éther froid, plus soluble à chaud. Il se dissout facilement dans l'alcool, le benzène et le toluène. L'analyse correspond à la formule



C'est l'anisylphénylméthylparatoluidine.

Analyses.

Poids de substance.....	0,2034
» de CO ²	0,6151
» de H ² O.....	0,1245

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹¹ NO.
Carbone pour 100.....	82,58	83,16
Hydrogène »	6,80	6,93

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,1514
Volume d'azote lu sur l'eau à 18°.....	5 ^{cm} ³ ,6
Hauteur barométrique à 20°.....	756 ^{mm}

ce qui donne

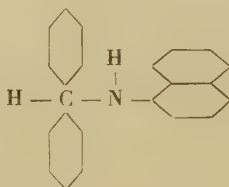
	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	4,88	4,65

RÉDUCTION DE LA DIPIHÉNYLMÉTHYLEN- α -NAPHTYLAMINE.

La réduction par l'amalgame de sodium paraît se faire immédiatement, car sitôt après l'addition de ce dernier la liqueur jaune devient incolore. Nous avons chauffé ensuite 1 heure au bain-marie et par refroidissement l'amine cristallise dans le ballon.

Nous filtrons et l'amine redissoute dans l'éther est lavée puis recristallisée; nous l'obtenons ainsi sous forme d'aiguilles blanches fondant à 106° , insolubles dans l'alcool froid, mais solubles à chaud; soluble à froid dans l'éther, le benzène et le toluène.

Elle a pour formule



C'est la diphenylméthyl- α -naphtylamine.

Analyses.

Poids de substance.....	0,2233
» de CO^2	0,9300
» de H^2O	0,1237

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{23}\text{H}^{19}\text{N}$.
Carbone pour 100.....	89,23	88,32
Hydrogène »	6,15	6,15

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,1946
Volume d'azote lu à 20° sur l'eau	$6\text{cm}^3,9$
Hauteur barométrique à 21°	756^{mm}

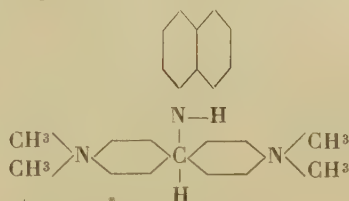
ce qui donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	4,53	4,52

RÉDUCTION DE LA TÉTRAMÉTHYLDIAMINODIPHÉNYLMÉTHYLEN- α -NAPHTYLAMINE.

La réduction se fait aussi très facilement cette fois. Contrairement au cas précédent, l'amine est soluble dans l'alcool et ne cristallise pas par simple refroidissement. Il faut chasser l'alcool l'amine reprise par l'éther est alors lavée; elle cristallise ensuite sous forme de petits cristaux blancs fusibles à 178°, solubles à froid dans l'alcool, l'éther, le benzène et le toluène. C'est la tétraméthyldiaminodiphénylméthyl- α -naphtylamine.

Elle a pour formule



Analyses.

Poids de substance	0,1500
» de CO ²	0,4490
» de H ² O	0,1001

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé. pour C ²⁷ H ³⁹ N ² .
Carbone pour 100	81,64	82,01
Hydrogène pour 100	7,43	7,34

Dosage de l'azote.

Poids de substance	0,1062
Volume d'azote lu à 18° sur l'eau	10 ^{cm} ³ , 2
Hauteur barométrique à 20°	755 ^{mm}

ce qui donne

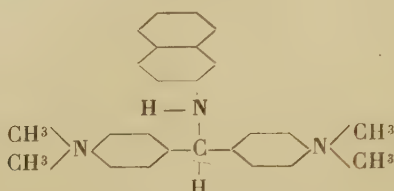
	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100	10,80	10,65

RÉDUCTION DE LA TÉTRAMÉTHYLDIAMINODIPHÉNYLMÉTHYLEN- β -NAPHTYLAMINE.

Cette réduction est exactement la même que celle du dérivé α . On obtient l'amine bien cristallisée sous forme de petites aiguilles

blanches fondant à 195°. Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et le toluène.

L'analyse correspond à la formule



C'est la tétraméthyldiaminodiphénylméthyl-β-naphtylamine.

Analyses.

Poids de substance.....	0,1165
» de CO ²	0,3495
» de H ² O.....	0,0785

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé pour C ²³ H ²⁹ N ³ .
Carbone pour 100.....	81,82	82,01
Hydrogène pour 100.....	9,52	7,34

Dosage de l'azote.

Poids de substance.....	0,1504
Volume d'azote lu à 16° sur l'eau.....	14 ^{cm³} ,7
Hauteur barométrique à 17°.....	760 ^{mm}

ce qui donne

	Trouvé.	Calculé.
Azote pour 100.....	10,69	10,65

CONCLUSION.

Dans le travail que nous venons d'exposer, nous avons donc étudié :

1° L'action de l'amidure de sodium sur les aldéhydes nitrobenzoïques ; cette réaction, analogue à celle de Cannizaro, nous a donné les acides et les alcools correspondants ; nous avons obtenu un résultat analogue avec l'aldéhyde isovalérique qui se transforme en acide isovalérique et alcool isovamylique.

2° Nous avons préparé des imides par une méthode nouvelle.
Étaient connues :

La diphénylméthylaniline.
La diphénylméthylparatoluidine.
La diphénylméthylmétatoluidine.
La dyméthylméthyl- α -naphtylamine.
La tétraméthylldiaminodiphénylméthylparatoluidine.
La tétraméthylldiaminodiphénylméthyl- α -naphtylamine.
La tétraméthylldiaminodiphénylméthyl- β -naphtylamine.

Les suivantes n'avaient pas été préparées :

La diphénylméthylnorthotoluidine.
La diphénylméthyl- β -naphtylamine.
La tolylphénylméthylaniline.
La tolylphénylméthylparatoluidine.
La anisylphénylméthylaniline.
La anisylphénylméthylparatoluidine.

3° Nous avons réduit les imides ci-dessus par l'amalgame de sodium et nous avons ainsi obtenu les amines nouvelles dérivées du diphénylméthane :

La diphénylméthylaniline.
La diphénylméthylparatoluidine.
La diphénylméthylmétatoluidine.
La tolylphénylméthylparatoluidine.
La anisylphénylméthylaniline.
La anisylphénylméthylparatoluidine.
La diphénylméthyl- α -naphtylamine.
La tétraméthylldiaminodiphénylméthyl- α -naphtylamine.
La tétraméthylldiaminodiphénylméthyl- β -naphtylamine.

Vu et approuvé :

Paris, le 12 mars 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 12 mars 1911.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Pouvoir rotatoire.

Vu et approuvé :

Paris, le 12 mars 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 12 mars 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

49343 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

Quai des Grands-Augustins, 55.
